

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-133789

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/34		A		
B 6 0 J 1/00		H		
C 0 9 K 3/00	1 0 4	B		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平6-267090	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成6年(1994)10月31日	(72)発明者	近藤 剛 三重県松阪市大町1510 セントラル硝子 株式会社硝子研究所内
		(72)発明者	長嶋 敏和 三重県松阪市大町1510 セントラル硝子 株式会社硝子研究所内
		(72)発明者	倉増 春喜 三重県松阪市大町1510 セントラル硝子 株式会社硝子研究所内
		(74)代理人	弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 紫外線吸収透明体

## (57)【要約】

【目的】光学特性に優れ、無着色透明で紫外線を遮蔽、殊に400nm 付近で紫外／可視領域の境界を極めてシャープに遮蔽し、密着性や耐薬品性や耐擦傷性や耐久性に優れ、自動車用窓材として長期的に使用可能な紫外線吸収透明体を低温硬化型処理で得る。

【構成】透明基材の表面に、蛍光増白剤および紫外線吸収剤を溶解添加してなる合成樹脂系プライマーコーティング溶液を塗布して加熱硬化し紫外線吸収性薄膜を形成した後、シロキサンプレポリマーが有機溶剤に溶解されてなるシリコン系ハードコーティング溶液を塗布して加熱硬化し保護薄膜を形成したことで順次被覆して成るハードコート型紫外線吸収膜の表面上に、ポリシラザン系混合物の溶液を被覆成膜してなる紫外線吸収透明体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材の表面に、蛍光増白剤および紫外線吸収剤を溶解添加してなる合成樹脂系プライマーコーティング溶液を塗布して加熱硬化し紫外線吸収性薄膜を形成した後、シロキサンプレポリマーが有機溶剤に溶解されてなるシリコン系ハードコーティング溶液を塗布して加熱硬化し保護薄膜を形成したことで順次被覆して成るハードコート型紫外線吸収膜の表面上に、ポリシラザン系混合物の溶液を被覆成膜してなることを特徴とする紫外線吸収透明体。

【請求項2】 前記合成樹脂系プライマーコーティング溶液が、アクリル系プライマーコーティング溶液であることを特徴とする請求項1記載の紫外線吸収透明体。

【請求項3】 前記紫外線吸収剤が、少なくともインドール系化合物を含有して成ることを特徴とする請求項1乃至2記載の紫外線吸収透明体。

【請求項4】 前記ポリシラザン系混合物が、低温硬化型ポリシラザン系混合物であることを特徴とする請求項1乃至3記載の紫外線吸収透明体。

【請求項5】 前記低温硬化型ポリシラザン系混合物が、ポリ(ペルヒドロシラザン)系を主体とするものであることを特徴とする請求項4記載の紫外線吸収透明体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線吸収性が優れたコーティング膜で被覆した透明体であって、種々の優れた特性を維持しつつ、更に単板に使用した際より耐摩耗性ならびに耐久性があるものとした紫外線吸収透明体に関するものである。

【0002】これらは紫外線遮蔽フィルターの部材として各種窓材、例えばビルあるいは住宅、車両、船舶、航空機、さらには種々のディスプレイ機器などに、ことに自動車用窓ガラスに有用な紫外線吸収透明体である。

## 【0003】

【従来の技術とその問題点】従来から一般にガラス基板等透明体に紫外線吸収性を付与する処理方法としては次のようなものがある。

【0004】先ず透明体自体に紫外線吸収性化合物を混入配合する方法、例えばガラス中に金属化合物を溶融添加する各種ガラス組成物(例えば、特開昭52-47812号公報)、あるいは樹脂フィルム中に紫外線吸収剤を分散添加する各種樹脂フィルム(例えば、実開昭59-17925号公報)があるが、いずれも少量多品種生産には向かず、吸収波長が紫外/可視領域の境界(例えば400nm付近)に及ぶものは着色やフィルムのくもり等を発現し易く、ことに無色にするにはひと工夫を必要とするものであって、コントロールが必ずしも容易であるとは言えないものである。

【0005】また、紫外線吸収性透明膜を透明体表面に

貼り合わせる方法。例えば、紫外線吸収剤を含有するポリビニルブチラル中間膜等を介して挟み込んだ合せガラス(例えば、特開昭56-32352号公報)があるが、樹脂フィルム単独の場合より耐薬品性、耐擦傷性、耐久性、着色あるいはくもりが改善されるものの、形状対応性が悪く、かなり厚くなって軽量化になり難いものである。

【0006】さらに、紫外線吸収性透明膜を透明体表面に形成する方法。例えば、透明体である基材にスパッタなどの気相成膜法(例えば、特開平4-76083号公報)あるいはゾルゲルなどの液相成膜法(例えば、特開平4-97103号公報)があるが、分解し易い有機化合物を多量に使用できず、無機化合物が吸収ベースとなるため、紫外/可視領域の境界(約400nm)まで充分シャープにカットできないし、また成膜にともなう基板温度の上昇や焼成が不可欠のため、耐熱性の基板にしか適用できない。さらに単純な紫外線吸収剤を多量に含む有機樹脂コーティング膜のみでは、耐薬品性、耐擦傷性、耐久性が劣るものとなる。

【0007】また、樹脂基材において、増白作用を有する分散型蛍光塗料、例えば2,5ビス(5'-ターシャリーブチルベンゾオキサゾリル)チオフェンなどを利用し、高温高圧染色法あるいは常圧キヤリアー法で、紫外線を少なくとも90%以上カットし、少なくとも80%以上の可視光線透過率をもつ透明合成樹脂板を得る方法(例えば、特開昭61-126503号公報)があるが、紫外線吸収剤を用いることなく、紫外線を吸収遮断し、透明度に優れたものとなるものの、ことに現実では蛍光が目立ち過ぎ、かつ実用上耐久性もかなり劣るものである。

【0008】そのなかで、本出願人は既に出願した特開平6-145387号公報等では、蛍光増白剤と紫外線吸収剤からなる合成樹脂系プライマーコーティング溶液で成膜した紫外線吸収性薄膜の表面に、特定のシリコン系ハードコート保護薄膜を被覆した紫外線吸収透明体を提案し、長期間の摺動接触等より過酷な環境での使用以外のなかでは充分トラブルなく使用でき、しかも400nm付近での紫外/可視領域の境界を極めてシャープに遮蔽することができるものとした。

【0009】一方、従来から各種シラザンが種々の用途に使用されており、なかでも所謂物品の表面改質に係わるものとしては次のようなものがある。例えば、特開平1-138107号公報には、改質ポリシラザン、その製造方法及びその用途が開示されており、ペルヒドロポリシラザンを出発原料とする原料ポリシラザンと、溶剤としてオルトキシレンと、充填剤として炭化珪素とからなる溶液を調製し、SUS基盤に塗布し成膜したものが記載されている。

【0010】また例えば、特開平5-311120号公報には、紫外線遮蔽ガラス保護膜形成用組成物および紫外線遮蔽ガラスが開示されており、ZnOあるいはTiO<sub>2</sub>等の紫外線

遮蔽膜により被覆されたガラスの面に、 $(\text{SiH}_2 \text{ 基のSi-H結合の数}) / (\text{すべてのSi-H結合の数}) = 0.13 \sim 0.45$ の間にあり、数平均分子量が200 ~ 100,000であるポリシラザンを必須組成成分として含有し、例えばキシレン等の溶媒で希釈した保護膜形成用組成物を被覆してなる紫外線遮蔽ガラスが記載されている。

【0011】さらに例えば、特開平5-310444号公報には、撥水性物品およびその製造方法が開示されており、基材と、例えば $\text{SiH}_4$ ガスと分離用 $\text{N}_2$ ガスと $\text{O}_2$ ガスを基材表面上で反応させて形成した二酸化珪素含有被膜と、この被膜の表面に形成した例えばヘキサメチルジシラザン等のポリシロキサンを窒素アナログあるいは含フッ素ジシラザン系である有機シラザン化合物からなる撥水層からなるものが記載されている。

【0012】さらに例えば、本出願人は既に出願した特開平5-163174号公報では、車両用紫外線遮断ガラスを開示しており、ガラス上に紫外線遮断膜が少なくとも1層以上形成され、外部に例えば少なくとも $\text{CH}_3\text{-Si}$ 結合を有する化合物/およびまたは $\text{Si-N}$ 結合を有する化合物を塗布して形成する等のシリコンを含有する層が形成されているものを記載している。

【0013】

【発明が解決しようとする問題点】前述したように、例えば前記特開平6-145387号公報等に記載の紫外線吸収透明体では、ことに紫外線吸収性ならびに耐摩耗性や耐薬品性、耐候性等が従来に比し格段に改善され、大部分の場所あるいは環境でも使用できるものとなったものの、長期間の摺動接触等より過酷な環境、例えばフロントガラスやリアガラスや昇降するサイドドアガラスなどの自動車用窓ガラスとして種々の環境のなかで長期的に、例えば半年から1年程度使用後に支障を生じるような傷や劣化がほとんど発現しないものとして安定使用するには、充分確実なものとは必ずしも言い難い部分もあるものであった。

【0014】一方、例えば前記特開平5-163174号公報に記載の車両用紫外線遮断ガラスでは、確かに優れた紫外線遮断性、あるいはウィンドウの昇降や引っ掻きやこすりに対して優れた耐擦傷性あるいは耐候性を有するものとなったものの、前記特開平6-145387号公報等に記載の紫外線吸収透明体で示すような比較的低温硬化型の紫外線吸収薄膜に採用する際には、必ずしも直ちに採用できないものである。

【0015】また、同様に例えば、前記特開平1-138107号公報に記載の改質ポリシラザン、その製造方法及びその用途では、必ずしも前記比較的低温硬化型とは言えなく、前記特開平6-145387号公報等に記載した比較的低温硬化型には採用できないものであり、しかも透明体のような充分な透視性を要求されるものには採用できないものである。

【0016】さらに、例えば前記特開平5-311120号公報

に記載の紫外線遮蔽ガラス保護膜形成用組成物および紫外線遮蔽ガラスでは、前記特開平6-145387号公報等に記載した比較的低温硬化型には同様に採用できないものである。

【0017】さらにまた、例えば特開平5-310444号公報に記載の撥水性物品およびその製造方法では、二酸化珪素被膜をガラス面での下地層にし、その上に有機シラザン化合物をシラザン系撥水剤として被膜するものであって、前記特開平6-145387号公報等に記載した比較的低温硬化型の紫外線吸収薄膜を下地層とし、それをハードコートするものには、到底採用できないものである。

【0018】

【問題点を解決するための手段】本発明は、従来のかかる問題点に鑑みてなしたものであって、紫外/可視領域境界をきわめてシャープにカットするため、その境界付近に吸収を有する蛍光増白剤と紫外線吸収剤とを併用し、蛍光の防止や紫外線吸収剤の大量使用による着色の防止もでき、それらを混和して透明基材表面に対して密着性が良好な合成樹脂系プライマー組成を調製しコーティング溶液とし、該溶液によるコーティング膜は比較的低温で成膜でき、さらにこれをシリコン系ハードコーティング膜で保護し、しかもさらにポリシラザン系混合物の溶液を被覆成膜することで、ことに400nm付近で紫外線をシャープに遮蔽するとともに、外装用としてはもちろん使用可能な優れた耐薬品性、耐擦傷性ならびに耐久性を有する従来特性を維持しつつ、種々の過酷な条件下でもことに耐摩耗性や耐擦傷性ならびに耐久性を格段に優れるものとした有用な紫外線吸収透明体を提供するものである。

【0019】すなわち、本発明は、透明基材の表面に、蛍光増白剤および紫外線吸収剤を溶解添加してなる合成樹脂系プライマーコーティング溶液を塗布して加熱硬化し紫外線吸収性薄膜を形成した後、シロキサンプレポリマーが有機溶剤に溶解されてなるシリコン系ハードコーティング溶液を塗布して加熱硬化し保護薄膜を形成したことで順次被覆して成るハードコート型紫外線吸収膜の表面上に、さらにポリシラザン系混合物の溶液を被覆成膜してなることを特徴とする紫外線吸収透明体。

【0020】ならびに、前記合成樹脂系プライマーコーティング溶液が、アクリル系プライマーコーティング溶液であることを特徴とする上述した紫外線吸収透明体。また、前記紫外線吸収剤が、少なくともインドール系化合物を含有して成ることを特徴とする上述した紫外線吸収透明体。

【0021】さらに、前記ポリシラザン系混合物が、低温硬化型ポリシラザン系混合物であることを特徴とする上述した紫外線吸収透明体。さらにまた、前記低温硬化型ポリシラザン系混合物が、ポリ(ペルヒドロシラザン)系を主体とするものであることを特徴とする上述した紫外線吸収透明体をそれぞれ提供するものである。

5

【0022】ここで、前述したように、前記蛍光増白剤としては、紫外領域で吸収し、可視領域で蛍光を発し、合成樹脂系プライマー、ことにアクリル系プライマーコーティング剤に溶融添加が可能であって、かつ塗膜が比較的低温の加熱硬化で変性しなければどのようなものでもよいものであり、しかも適度の耐熱性があり、吸収波長が紫外／可視領域境界（例えば、400nm 付近）にある例えば、UVITEX-0B〔チバガイギー社製、2, 5ビス(5'-ターシャリブチルベンゾオキサゾリル) チオフェン、2-(3, 5ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5クロロベンゾトリアゾール〕、あるいはEB-501(三井東圧染料社製)などが挙げられる。

【0023】また例えば前記UVITEX-0Bの添加量としては0.02~0.5 wt%程度であって、0.02wt%未満であれば効果がなく、0.5 wt%を超えると溶解度の限界に近くなり、再結晶を析出してくるようになって塗膜欠陥を生じ易くなるし、必要以上の添加は不経済となる。

【0024】また、共存せしめる前記紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系あるいはサリシレート系などが挙げられ、TINUVIN327〔チバガイギー社製〕、NIOBOR B100〔共同薬品社製、2, 4ジヒドロキシベンゾフェノン〕、SEESORB706〔シプロ化成社製、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミジルメチルフェニル)ベンゾトリアゾール〕、SEESORB712〔シプロ化成社製、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル3'5'-ジ-tert-ブチル4'-ヒドロキシベンゾエート〕があり、またインドール系化合物としては例えば、BONASORB-UA3901(オリエント化学社製)を含有せしめることとし、ことに吸収波長が紫外／可視領域境界（例えば、400nm 付近）に効果がある。

【0025】また例えば前記TINUVIN327、NIOBOR B100、SEESORB706や712の添加量としては0.1~1.5 wt%程度であって、0.1 wt%未満では効果がなく、1.5 wt%を超えると溶解度の限界に近くなり、再結晶を析出してくるようになって塗膜欠陥を生じ易くなるし、必要以上の添加は不経済となり、また前記BONASORB-UA3901の添加量としては0.02~0.3 wt%程度であって、0.02wt%未満では効果がなく、0.3 wt%を超えると黄色がかりはじめ次第に目立ち始めることとなる。

【0026】該蛍光増白剤と該紫外線吸収剤の使用割合としては、モル比率で1:0.5から1:3.0程度（重量比率で1:0.5から1:10程度）、好ましくは1:1程度（好ましくは1:3~6程度）であり、蛍光増白剤が多くなると蛍光で透視性が悪化し、少な過ぎると所望の紫外線吸収力が得られない。

【0027】さらにここで、合成樹脂プライマー、ことにアクリルプライマーについては、上記した蛍光増白剤と該紫外線吸収剤を充分溶解する必要があるため、エチルセロソルブなどのエーテルアルコール系溶剤にジアセ

6

トンアルコールなどのケトンアルコール系溶剤やケトン、エーテルあるいは芳香族系溶剤を組み合わせる透明基材を侵さないように配慮した混合溶剤を用いるとよい。ことに透明基材がガラス板状体等の場合には、溶解力があるシクロヘキサノンなどのケトン系溶剤が好ましい。

【0028】さらにまた、前記合成樹脂としては例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、フッ素系樹脂あるいはポリエステル系樹脂等であり、なかでも前記アクリル系樹脂としては市販の例えば、アクリルレジンとしてダイヤナールBR88や85や80（三菱レイヨン製）などを利用して濃度、粘度あるいは膜厚の関係によって調製すればよく、樹脂分濃度としては1~15wt%程度、蛍光増白剤と紫外線吸収剤の合計濃度としては0.5~2wt%程度、粘度としては10~500cP程度、さらに膜厚としては1~10μ程度、より好ましくは2~8μ程度である。ことにトップコートとしては3μ程度であって、合計膜厚としては5~11μ程度である。

【0029】なお、透明基材がガラス製の場合には、密着性をより向上せしめるために、シランカップリング剤等の接着改良剤の利用がよく、例えばOS808A（大八化学社製、シリコン変性アクリルレジン）などを樹脂分濃度の1/4~1/2程度添加するのが好ましく、添加量としては1~20wt%程度であり、少な過ぎると効果がなく、多過ぎると不経済となる。

【0030】さらにまた、上述したように調製された前記紫外線吸収性合成樹脂プライマー、ことに前記紫外線吸収性アクリルプライマーは、均一膜厚となるように、例えばディッピング法、スプレー法、フローコート法、スピンコート法あるいは印刷法等で塗布して被膜とし、例えば約80℃程度以上で約1時間程度加熱乾燥するものであり、加熱不足であれば、シリコン系ハードコートである保護膜にプライマー成分が溶出して例えばくもりあるいはクラック等を発現し易く、また加熱が過多になると、シリコン系ハードコートである保護膜の密着性が悪化することになる。

【0031】また、前記シリコン系ハードコーティング溶液としては、基本的にはオルガノアルコキシシランを加水分解して得られるシロキサンプレポリマーのアルコール溶液をベースとしたものが好ましく、例えば本出願人が既に提案した特開昭62-220531号公報に記載の被覆用組成物のようなコロイダルシリカを含むものが耐擦傷性にも優れより好ましい。なお市販品では例えば、トスガード510（東芝シリコン製）あるいはSiコート2（大八化学製）などが利用できる。

【0032】さらに、塗布環境としては、例えば温度約15~25℃程度、湿度約40~50RH%程度、さらにクリーン度10,000以下程度が塗膜欠陥の防止の点で好ましい。また塗布法としては、前記紫外線吸収性合成樹脂プライマー、ことに紫外線吸収性アクリルプライマーと同様に、

7

均一膜厚となるような、例えばディッピング法、スプレー法、フローコート法、スピコート法あるいは印刷法などが利用できる。膜厚としては約2~5 $\mu$ 程度が好ましく、薄いと表面保護膜効果がなくなり、厚いと加熱乾燥硬化時にクラックを発生し易くなるものである。さらに加熱乾燥硬化には約80℃程度以上の温度がよく、ことに透明基板がガラス板状体等の場合は約150℃程度で、約2時間程度の処理が表面硬度を高める上で好ましい。

【0033】なお、上記した紫外線吸収性アクリル系プライマーあるいはシリコン系ハードコーティング溶液の塗布性能を改善するため、フロー改良剤あるいはレオロジーコントロール剤などを適宜添加してもよいことは言うまでもない。

【0034】さらにまた、ポリシラザン系混合物としては、低温硬化型ポリシラザン系混合物が好ましく、具体的には例えばポリ(ペルヒドロシラザン)系を主体とするもの〔例えば東燃社製〕であって、なかでも該混合物の溶液中の固形分濃度が5~40wt%程度(残りが例えばキシレンおよび硬化触媒等)であるものである。

【0035】また該混合物の被覆成膜については、均一膜厚となるような、例えばディッピング法、スプレー法、フローコート法、スピコート法あるいは印刷法などが利用でき、膜厚としては約0.5~3 $\mu$ 程度であり、約1.0~2.0 $\mu$ 程度が好ましく、薄いと表面保護強化の効果が少なくなり、厚いと加熱乾燥硬化時にクラックを発生し易く、かつ経済的でなくなるものである。さらに加熱乾燥硬化には有機系の紫外線吸収剤、蛍光増白剤および樹脂を含むため約100℃程度以上約250℃程度以下の温度で処理する必要がある、好ましくは透明基板がガラス板状体等の場合は約150~220℃程度であり、約10~60分間程度、好ましくは約30分間前後程度の処理が表面硬度を高める上で好ましい。なお塗布する際の環境としては、例えば温度が約25℃程度の常温で相対湿度が約20~50%RH程度、好ましくは約40%RH前後程度の空調された環境で行うことである。

【0036】また、ポリシラザン系混合物の溶液における希釈溶媒については、芳香族化合物としては例えばベンゼン、トルエン、キシレン、またエーテル化合物としては例えばエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、また塩素化合物としては例えば塩化メチレン、四塩化炭素、さらにケトン化合物としては例えばブチルカルビトールアセテート等である。

【0037】さらにまた、前記透明基材としては、例えば約80℃程度以上の耐熱性を有するものであればよいものであり、好ましくは無機ガラス、あるいはPC、PMMA、PETなどの樹脂ガラスなどであり、無機質または有機質を問わず、ことに形状等に特に限定されるものではなく各種形状に、また大きさあるいは構成のもの、例えば曲げ板ガラスとしてはもちろん、各種強化ガラスや強度アップガラス、平板や単板で使用できるとともに、複層ガ

8

ラスあるいは合せガラスとしても適用できることは言うまでもない。

【0038】

【作用】前述したとおり、本発明によれば、蛍光増白剤と紫外線吸収剤とを共存せしめるプライマー溶液とする、特異な構成でなる紫外線遮蔽性に優れるコーティング膜ならびに十分な保護膜で被覆したハードコート型紫外線吸収膜の表面に、ポリシラザン系混合物の溶液でさらに被覆した透明体であるので、蛍光増白剤の蛍光を紫外線吸収剤で吸収させ目立たない被膜として比較的低温で成膜でき、しかもその表面が特定したハードコートとポリシラザン系混合物の溶液から得た特異なシリカ系膜(例えば、SIMS等の表面分析で、該膜の部分的なところ、例えば被覆接着部分においてNが残存する等)とのダブル保護膜となり、ことに400nm付近において紫外/可視領域の境界を透明で着色することなくきわめてシャープにカットすることができ、密着性、耐薬品性、耐擦傷性あるいは耐久性に優れるものに加え、ことに比較的厚い膜厚の上記特異なシリカ系膜でもクラック等の発生もなく低温処理でハードコート膜への密着性が高くでき、アモルファス状でも稠密なものとなり、しかも例えば鉛筆硬度が9Hないしはそれ以上と硬く、膜強度や平滑性も向上し、特に耐摩耗性、耐擦傷性あるいは耐久性を格段に向上せしめ、ビルや住宅、車両あるいは各種の窓材等外装用としての使用はもちろん充分可能であり、ことに自動車用窓ガラスのフロントガラス、リアガラスおよび昇降用サイドドアガラスなどのより過酷な使用条件と環境のなかでも長期的な使用が可能となる等、有用な紫外線遮蔽ウィンドウ等になし得た紫外線吸収透明体を、低温硬化型処理である簡単なコーティング処理によって容易にかつ安価に得ることができ、提供するものである。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明は係る実施例に限定されるものではない。

【0040】(紫外線吸収性アクリル系プライマーの調製)〔ガラス塗布用〕

攪拌機および循環器付きの丸底フラスコに溶媒となるシクロヘキサノン305g、プロピレングリコールモノメチルエーテル221gをはり込み、常温で攪拌しながらアクリルレジンとしてダイナールBR-88またはBR-85(いずれも三菱レイヨン製)32.5gを投入する。さらに攪拌を続けながら蛍光増白剤としてUVITEX-0B(チバガイギー製)3.25g、紫外線吸収剤としてBONASORB-UA3901(オリエント化学製)またはTINUVIN327(チバガイギー製)またはV10SORB100(共同薬品製)またはSEESORB706(シプロ化成製)やSEESORB712(シプロ化成製)3.25gを適宜添加し、オイルバスで約30分程度かけて約95℃程度に昇温後、約30分程度保持して完全に溶解させる。次いで

加温を止め、常温まで低下してからアクリル変成シリコーン樹脂OS-808Aを65g 添加し攪拌溶解してガラス塗布用の紫外線吸収性アクリル系プライマーを得た。

【0041】該紫外線吸収性アクリル系プライマー溶液は、透明で固形分約8~11%程度、粘度約200~350cP (25℃) 程度であった。

(紫外線吸収性アクリル系プライマーの調製) [樹脂塗布用]

攪拌機および循環器付きの丸底フラスコに溶媒となるシクロヘキサノン58.5g、ジアセトンアルコール150g、プロピレングリコールモノメチルエーテル390gをはり込み、常温で攪拌しながらアクリルBR-85レジン(三菱レイオン製)45.5gを投入する。さらに攪拌を続けながら蛍光増白剤UVITEX-0B(チバガイギー製)3.25g、紫外線吸収剤BONASORB-UA3901(オリエント化学製)やTINUVIN327(チバガイギー製)3.25gを添加し、オイルバスで約30分程度かけて約95℃程度に昇温後、約30分程度保持して完全に溶解させて樹脂塗布用の紫外線吸収性アクリル系プライマーを得た。

【0042】該紫外線吸収性アクリル系プライマー溶液は、透明で固形分約2~8%程度、粘度約35cP (25℃) 程度であった。

(シリコーン系ハードコーティング溶液の調製) 攪拌機および循環器付きの500ml丸底フラスコにメチルトリエトキシシラン100gと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン10gをはり込み、無水フタル酸0.04gを添加、湯浴で約40℃程度に加温し溶解させ、その後、弱塩\*

耐薬品性: 耐酸性-----3wt%希 $H_2SO_4$

耐アルカリ性-----3wt%NaOH水溶液

耐溶剤性-----100%エタノール

浸漬テストで24hr。

浸漬テストで24hr。

点滴テストで4hr。

【0047】耐候性: JIS D0205に準拠、サンシャインカーボンウェザーメーターで目視異常(膜クラック、剥離、顕著な黄変)がみられるまでの時間。

#### 【0048】実施例1

大きさ約300mm x 300mm、厚さ約3mmのクリア・フロートガラス基板を中性洗剤、水すすぎ、アルコールで順次洗浄し、乾燥した後、アセトンで拭拭し被膜用ガラス基板とした。

【0049】該被覆用ガラス基板の片面をフィルムマスキングし、上記した調製済のガラス塗布用紫外線吸収性アクリル系プライマー溶液に浸漬し、約0.1cm/sec程度のスピードで引き上げ、約120℃程度で約0.5時間程度乾燥し、膜厚約5μ程度の紫外線吸収膜を形成した。

【0050】次いで、該紫外線吸収膜付ガラス基板を上記した調製済のシリコーン系ハードコーティング溶液に浸漬し、約1cm/sec程度のスピードで引き上げ、約120℃程度で約0.5時間程度、約150℃程度で約0.5時間程度乾燥硬化し、膜厚約3μ程度のハードコート保護膜を形成した。鉛筆硬度は約7~8H程度であった。

【0051】さらに次いで、約25℃、約40%RHの空調さ

\*基性コロイダルシリカ水溶液スノーテックスC(日産化学製、平均粒径約15μm程度、 $SiO_2$ 含有量約20%程度)100gを添加し、約40℃程度で約5日程度反応を行い、GPC(トーソー製、ULC802A)による数平均分子量約1100程度、固形分約29%程度の組成物を得た。これに145gのイソプロピルアルコールを添加し、分画分子量1000の限外濾過器(日本ミリポア製)で濃縮し、GPCによる数平均分子量約1200程度、固形分約20%の組成物を得た。該組成物に硬化触媒としてジシアンジアミドを約0.1部程度添加してシリコーン系ハードコーティング溶液を得た。

【0043】(ポリシラザン系混合物溶液の調製) ポリ(ペルヒドロシラザン)を主体として硬化触媒等を添加し、希釈溶媒としてキシレンを用い、固形分濃度を約20wt%となる溶液を得た。〔東燃社製のポリシラザン〕(性能評価法)

紫外線吸収性: 紫外/可視分光光度計で吸収スペクトルパターンを測定。

【0044】蛍光性: 屋外の自然太陽光下で目視観察。(気になる発光、くもりがない。)

耐摩耗性: JIS R 3221に準拠、摩耗輪CS-10F、荷重500g、1000回転後の $\Delta H$ (ヘーズ)値(%)。

【0045】硬度: 鉛筆硬度。

密着性: JIS K5400に準拠、基盤目(1mm口)テープ剥離残数を/100で表示。

【0046】

れたクリーンルーム状態で、該ハードコート保護膜で被覆したガラス基板を上記した調製済のポリシラザン系混合物溶液に浸漬し塗布後、約10分間風乾し、続いて約170℃の熱風循環乾燥器に約30分間入れ硬化し、シリカ系膜を得た。該膜は無色透明のクラックのない良好なものであり、その膜厚は約1.1μ程度であった。なお遠赤外線炉の際には約200℃で約15分間程度で硬化できた。

【0052】得られた紫外線吸収透明体である紫外線遮蔽ガラス基板を上記した性能評価法に従って評価した。その結果、波長400nm以下では透過率5%以下で紫外線を遮蔽するものであって、ことに400nm付近において紫外/可視領域の境界を着色なく充分な透視性できわめてシャープにカットでき、気になる発光発現ならびにくもりもなく防げ、耐摩耗性もテープテスト後のヘーズ値( $\Delta H$ )が約3.7%と耐擦傷性も優れ、耐候性も1000時間以上で目視異常がなく、耐薬品性も異常なく、優れた耐久性を有する紫外線吸収透明体であった。なお鉛筆硬度は9H以上であった。

【0053】自動車用窓ガラスのフロントガラスやリアガラスや昇降するサイドドアガラスにおいても長期間使

用可能となるものであり、従来より格段の耐擦傷性、耐摩耗性、耐久性を有するものであった。

#### 【0054】実施例2

実施例1と同様なガラス基板に、実施例1と同様なプライマー溶液を用い、かつ同様な成膜で、同様の約5 $\mu$ 程度の紫外線吸収膜を形成した。

【0055】次いで、該紫外線吸収膜付ガラス基板を市販のシリコン系ハードコーティング溶液であるトスガート510（東芝シリコン製）に浸漬し、約1cm/secのスピードで引き上げ、約120℃で約3時間程度乾燥硬化し、膜厚約3 $\mu$ 程度の保護膜を形成した。鉛筆硬度は約7H程度であった。

【0056】さらに次いで、約25℃、約40%RHの空調されたクリーンルーム状態で、該ハードコート保護膜で被覆したガラス基板を上記した調製済のポリシラザン系混合物溶液に浸漬し塗布後、約10分間風乾し、続いて約190℃の熱風循環乾燥器に約30分間入れ硬化し、シリカ系膜を得た。該膜は無色透明のクラックのない良好なものであり、その膜厚は約1.4 $\mu$ 程度であった。

【0057】得られた紫外線吸収透明体である紫外線遮蔽ガラス基板を実施例1と同様に評価した。紫外線の遮蔽等他の特性はもちろん、前記ヘーズ値（ $\Delta H$ ）が約4.2%、鉛筆硬度が9H以上となる等、実施例1と同様に所期の優れた紫外線吸収透明体であった。

#### 【0058】実施例3

厚さ約50 $\mu$ のPETフィルムを、上記した樹脂塗布用紫外線吸収性アクリル系プライマー溶液に浸漬し、約0.1cm/sec程度のスピードで引き上げ、約120℃程度で約0.5時間程度乾燥し、膜厚約5 $\mu$ 程度の紫外線吸収膜を形成した。

【0059】次いで、該紫外線吸収膜付フィルムを上記した調製済のシリコン系ハードコーティング溶液に浸漬し、約1cm/sec程度のスピードで引き上げ、約120℃程度で約0.5時間程度、約150℃程度で約0.5時間程度乾燥硬化し、膜厚約3 $\mu$ 程度の保護膜を形成した。鉛筆硬度は約5~6H程度であった。

【0060】さらに次いで、約25℃、約40%RHの空調されたクリーンルーム状態で、該ハードコート保護膜で被覆したPETフィルムを上記した調製済のポリシラザン系混合物溶液に浸漬し塗布後、約10分間風乾し、続いて約150℃の熱風循環乾燥器に約30分間入れ硬化し、シリカ系膜を得た。該膜は無色透明のクラックのない良好なものであり、その膜厚は約1.2 $\mu$ 程度であった。

【0061】得られた紫外線吸収透明体である紫外線遮

蔽フィルムを実施例1と同様に評価した。ことに前記ヘーズ値（ $\Delta H$ ）が約6.0%程度となり、樹脂フィルムとしては実施例1と同様に所期の優れた紫外線吸収透明体であった。

【0062】なお、本出願人が既に出願した特願平5-328413号に記載したように、アクリルレジン、蛍光増白剤、紫外線吸収剤ならびに溶剤および接着改良剤を適宜特定の割合で組み合わせ、その固形分と粘度で膜厚4~7 $\mu$ 程度の紫外線吸収膜をガラス基板上に成膜した後、上記各実施例と同様のハードコート膜を施し、さらに上記各実施例と同様にシリカ系膜を被覆成膜した紫外線吸収透明体も、実施例1と同様に評価を行った結果、実施例1と同様に所期の優れた紫外線吸収透明体であった。

#### 【0063】比較例1

実施例と同様のガラス基板に、実施例と同様の紫外線吸収膜を成膜し、実施例1のハードコート膜のないものとし、該紫外線吸収膜（なお鉛筆硬度は約1H程度であった）上に実施例1と同様にしてポリシラザン系混合物溶液で塗布成膜してなるシリカ系膜を約1.5 $\mu$ 程度被覆した紫外線吸収性ガラス基板を得た。

【0064】得られた該紫外線吸収性ガラス基板については、外観上はクラックのなく室内側および屋外側ともにほぼ無着色で透明であり、波長400nm付近での紫外線カット性ならびに紫外/可視領域の境界のシャープ性も実施例1とほぼ同様であったものの、表面鉛筆硬度は約7H程度であり、例えば耐摩耗性もテーパテスト後のヘーズ値（ $\Delta H$ ）が約32.8%と耐擦傷性や耐摩耗性等が劣り、到底所期の紫外線吸収透明体とは言い難いものであった。

#### 【0065】

【発明の効果】以上前述したように、本発明によれば、光学特性を損なうことなく、無着色でかつ透明でしかも紫外線を遮蔽、ことに400nm付近において紫外/可視領域の境界をきわめてシャープに紫外線を遮蔽することができ、密着性、耐薬品性、耐擦傷性あるいは耐久性に優れるものを、さらに格段の耐擦傷性、耐摩耗性ならびに耐候性を備えるものとなり、ビルあるいは住宅、車両等の窓材など外装用としても使用可能なことはもちろん、ことに自動車用窓ガラスのフロントガラス、リアガラスあるいは昇降するサイドドアガラス等の過酷な使用条件や環境においても、長期的に使用できることとなる等、種々の分野に広く採用できる有用な紫外線吸収透明体を容易にかつ安価に提供できるものである。